

437429

17



P.- 60.415

VI-Pat. Abt

Dr. St./Ste.-

1556

(CO 7406)

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE  
GMBH

entidad alemana

CONF / A.O.I.N.

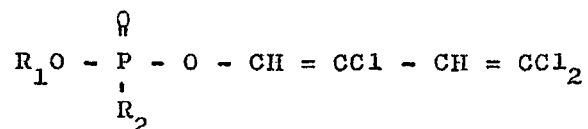
establecida en Zielstattstr. 20, 8000 MUNICH 70,  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES  
DE ACIDOS FOSFORICOS Y FOSFONICOS"



La presente invención se refiere a nuevos ésteres de ácidos fosfóricos y fosfónicos, a los procedimientos para su preparación y a su utilización como agentes pesticidas.

5 Objeto de la invención son nuevos compuestos de la fórmula general



10 en la que:

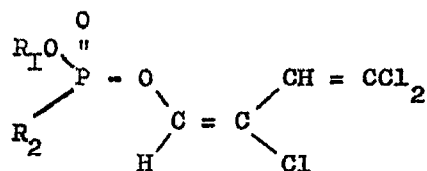
$\text{R}_1$  significa un radical alcoholilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical alquenilo con 2 a 4 átomos de carbono;

15  $\text{R}_2$  significa un radical alcoholilo de cadena recta con hasta 4 átomos de carbono, así como un radical fenilo o alcoxi con un radical alcoholilo, de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, o un radical alquenilo con 2 a 4 átomos de carbono.

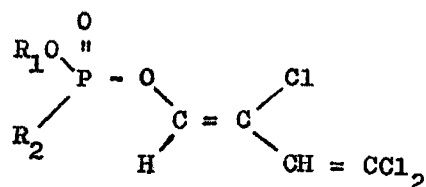
20 Los compuestos según la invención están sustituidos asimétricamente en un doble enlace. Por consiguiente se presentan en dos formas estereoisómeras. En cuanto sigue, ambas formas se designan, según las fórmulas, como forma E o como forma Z.

25

30-5-75



Forma E



Forma Z

Los grupos funcionales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden también ser diferentes en una misma molécula.

La invención comprende ambas formas de los compuestos, o sus mezclas.

10 En particular se mencionarán, por ejemplo, los siguientes compuestos:

2,4,4-triclorobutadienil-1-dimetilfosfato, forma E, forma Z

15 2,4,4-triclorobutadienil-1-diethylfosfato, forma E, forma Z

2,4,4-triclorobutadienil-1-diisopropilfosfato, forma E

2,4,4-triclorobutadienil-1-dialilfosfato, forma E

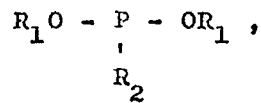
20 0-2,4,4-triclorobutadienil-1-O-metil-fenilfosfonato, forma E

2,4,4-triclorobutadienil-1-metil-etil-fosfato, forma E, forma Z

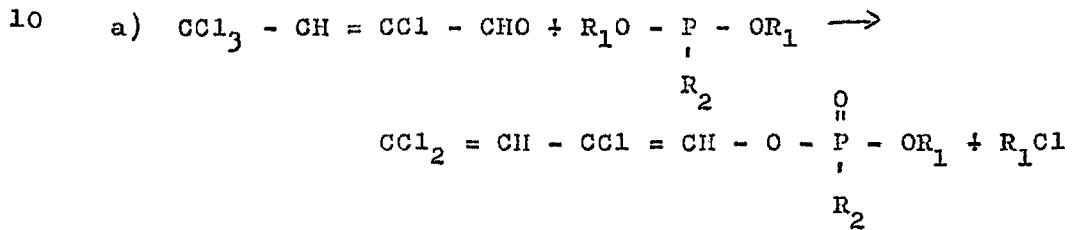
0-2,4,4-triclorobutadienil-1-O-etil-butil-fosfonato, forma E, forma Z.

25 Los compuestos según la invención pueden ser

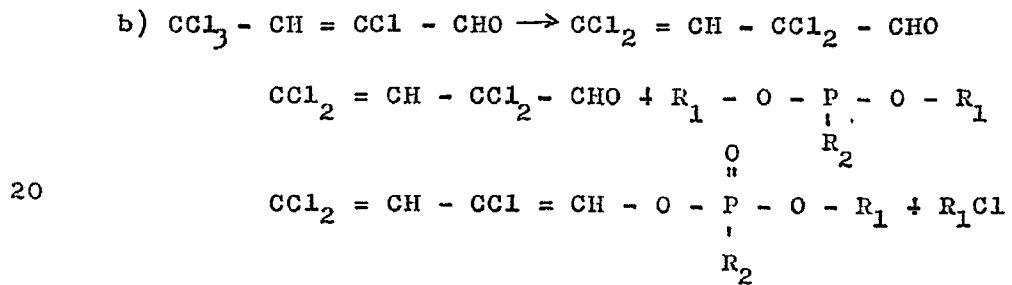
preparados por reacción de compuestos de la fórmula general:



5 en la que a  $R_1$  y  $R_2$  les corresponden los significados ya mencionados, a temperaturas entre 10 y 150°C, de preferencia entre 40 y 100°C, con aldehído 2,4,4,4,-tetracloro-crotónico, correspondiendo a la fórmula general:



15 o con 2,4,4,4-tetracloro-3-butenal obtenido a partir de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico, correspondiendo a la ecuación:



Es digno de mención que ambas posibilidades de reacción transcurren de modo casi estereoisómero.

25 El modo a) conduce a la forma E, mientras que el modo



b) proporciona la forma Z.

Puesto que la reacción transcurre de un modo exotérmico, tanto según el modo a) como también según el modo b), es ventajoso trabajar en disolventes inertes, tales como por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o éteres, con agitación. En este caso no tiene importancia cual de los dos reaccionantes se dispone primero. En función de la temperatura de reacción, dicha reacción transcurre de modo prácticamente cuantitativo en 0,2 a 10 horas. Los aceites que quedan después de la separación del disolvente pueden ser destilados en vacío sin descomposición esencial.

Los compuestos reivindicados, así como mezclas de estos compuestos con diferentes grupos funcionales en el átomo de fósforo, son utilizados como agentes pesticidas.

Sorprendentemente, éstos muestran un pronunciado efecto insecticida, acaricida y nematocida, no sólo contra cepas y especies de organismos parásitos chupadores y devoradores, con una sensibilidad normal, sino sobre todo también contra las cepas y especies que se han hecho resistentes contra la utilización de ésteres de ácido fosfórico habituales.

Los compuestos según la invención o sus mezclas se caracterizan sorprendentemente por una potencia biocida



da mucho más pronunciada que la de los preparados que pertenecen a las clases de sustancias activas similares.

Las sustancias activas poseen propiedades par-  
5 cialmente sistémicas, es decir penetran profundamente en la planta y desarrollan su efecto biocida sobre los organismos parásitos por contacto o por ingestión.

El 2,2,4,4-tetracloro-3-butenal se prepara  
10 ventajosamente a partir de aldehido 2,4,4,4-tetracloro-  
crotónico por transposición catalítica en presencia de un catalizador de contacto.

Ea preparación de aldehido 2,4,4,4-tetracloro-  
15 crotónico se realiza, con buen rendimiento, por condensación aldólica a partir de cloral y cloroacetaldehido, en presencia de agentes de condensación aldólicos desde neutros hasta débilmente básicos, tales como por ejemplo, acetato de piperidina, acetato de amonio o  $\beta$ -alanina, en cantidades entre 1 y 20% en peso de los componen-  
20 tes de la reacción, de preferencia 5-15% en peso, a temperaturas entre 50 y 150°C, de preferencia de 80 a 120°C, ventajosamente en disolventes inertes, tales como hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, y/o hidrocarburos clorados, desde donde se separa agua del producto de la condensación aldólica por medio de catalizadores ácidos,  
25 tales como por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico.



Para la utilización, los compuestos según la invención pueden ser transformados en formulaciones habituales, tales como por ejemplo en emulsiones, suspensiones, polvos, polvos para espolvorear, pastas, granu-  
5 lados, concentrados de volumen ultrabajo, o cebos. Los procedimientos de preparación transcurren de modo conocido por lo general, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con agentes extendedores o diluyentes, tales como disolventes líquidos y/o vehículos sólidos,  
10 eventualmente con utilización de agentes tensioactivos, tales como emulsionantes y/o dispersantes, así como compuestos que estabilizan el sistema de la formulación.

Como disolventes líquidos entran en consideración, entre otros: hidrocarburos aromáticos, tales como  
15 benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como butanol, glicol, 2-etilhexanol; así como los éteres y ésteres; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilsulfóxido,  
20 do, dimetilformamida; cetonas, tales como ciclohexanona. Entre los vehículos sólidos figuran polvos finos de rocas pétreas naturales, tales como gredas, caolines, talco, alúminas; polvos finos de rocas pétreas sintéticas, tales como silicatos y ácido silícico altamente dispersado.  
25



Como emulsionantes son adecuados emulgentes no iónicos o aniónicos, tales como polioxietilen-ésteres de ácidos grasos, polioxietilen-éteres de alcoholes grasos, por ejemplo alcoholarilpoliglicoléteres, alcoholpoliglicoléteres, alcohol o aril-sulfonatos y alcoholbencenosulfonatos; como agentes dispersantes son adecuados, lignina, lejías residuales del procedimiento al sulfito, metilcelulosa.

Además se pueden utilizar sustancias que estabilizan a los compuestos según la invención en la formulación, en cantidades de 0,1 al 10% en peso, referido a la formulación acabada. Entran en consideración compuestos con grupos epóxido, tales como epíclorhidrina, óxido de octeno-1, óxido de estireno, aceite de haba de soja epoxidado, así como anhídridos de ácidos, tales como anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido ftálico.

Para la preparación de granulados pueden ser utilizados vehículos de granulado, tales como por ejemplo piedra pómez, cascotes de ladrillos, harina gruesa de maíz con aglutinantes, tales como sulfato de magnesio, hemihidrato de yeso, cebos, tal como agentes de cebo de origen animal, como harinas de carne y de pescado, o de origen vegetal, tales como productos de molienda de ce-

17 JUN



reales.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, de preferencia entre 0,5 y 60% en peso. Las sustancias activas pueden ser utilizadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de utilización preparadas a partir de ellas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, polvos para espolvorear, pastas, granulados, concentrados de volumen ultrabajo o cebos. La utilización se realiza según modos practicados en general, por rociado, nebulización, colada, inmersión, espolvoreo, esparcido, untado, fumigación, maceración o presentación como pienso. Con las formulaciones o los preparados listos para su utilización se pueden mezclar otros aditivos, tales como sustancias nutritivas para las plantas, sustancias activas como pesticidas, tales como insecticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, o con agentes sinérgicos, tales como piperonilbutóxido, piperonilato de butilcarbitol.

Las concentraciones de sustancia activa que pasan a utilizarse en las formulaciones pueden oscilar en un amplio intervalo, por lo general están entre 0,01 y 25% en peso, de preferencia entre 0,03 y 5% en peso.

Las sustancias activas pasan a utilizarse en cantidades entre 0,1 - 10 kg/ha, de preferencia de 0,3-5



kg/ha. Las cantidades necesarias de las nuevas sustancias activas, sorprendentemente pequeñas a título de comparación, que son necesarias en el caso de la utilización de los compuestos según la invención para la lucha incluso contra insectos parásitos resistentes, tienen que ser calificadas como excelentes ventajosamente también bajo el aspecto de la contaminación del medio ambiente por ésteres de ácido fosfórico.

Ejemplo 1:

10 2,4,4-triclorobutadienil-1-dimetilfosfato (forma E)

A 294 g de cloral y 10 g de acetato de piperidina en 250 ml de benceno se añadieron, gota a gota, en un intervalo de 30 minutos, con agitación a 60°C, 240 g de una solución de aldehído cloro-acético en benceno al 15 41 por ciento, y finalmente se hirvió durante 3 horas en un aparato separador de agua. Después de la eliminación de los componentes volátiles con el vacío de una trompa de agua, hasta 50°C, se obtuvieron 319 g de un aceite oscuro, viscoso. Este se disolvió en 1,2 litros de xileno, se mezcló con 25 g de ácido p-tolueno-sulfónico y se hirvió en un aparato separador de agua hasta que ya no pasó por destilación nada más de fase acuosa. Después se eliminó xileno y el residuo se destiló en alto vacío a 0,2-0,4 torr. a 40-60°C pasaron 25 132 g de un líquido amarillento, que constaba en hasta



81% de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico (el resto, xileno).

Por destilación fraccionada se obtuvo el compuesto puro, cuyo punto de ebullición, índice de refracción ( $n_D^{20}$ ) y espectro de RMN (resonancia magnética nuclear) coincide con los datos de la bibliografía.

5 g de este compuesto se disolvieron en 25 ml de benceno, y se añadió gota a gota, en un intervalo de 10 minutos, con agitación a 75°C, una solución de 3 g de fosfito de trimetilo, a continuación se hirvió a reflujo durante 2 horas, se eliminaron los componentes volátiles a 12 torr y finalmente se destiló a 0,02 torr. a 96-98°C se obtuvieron 4,2 g de un aceite ligeramente amarillento. Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:

15  $\delta(\text{CH}_3\text{O-})$ : 3,87 ppm, J = 12 Hz;  $\delta(\text{C=CH-C})$ : 6,75 ppm;  
 $\delta(\text{CHOP})$ : 6,97 ppm, J = 6 Hz.

Ejemplo 2:

2,4,4-triclorobutadienil-1-dietilfosfato (forma E)

A 443 g de cloral, 500 ml de percloroetileno y 20 g de acetato amónico se añadieron, gota a gota, en un intervalo de 1 hora, a reflujo en un aparato separador de agua, 96 g de aldehído cloroacético acuoso al 80 por ciento. Después se calentó otras 4 horas más, se enfrió, se filtró la solución, se mezcló con 20 g de ácido p-tolueno-sulfónico, y se hirvió de nuevo durante 6 horas en el apa



rato separador de agua. Después de la eliminación del percloroetileno y del cloral en exceso, el residuo se destiló a 12 torr y 85-95°C. Se obtuvieron 146 g de un líquido amarillento, que constaba en hasta 95% de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico (según el espectro de resonancia magnética nuclear).

7 g de la mezcla anterior, purificada por destilación fraccionada, se disolvieron en 30 ml de tolueno y se añadieron, con agitación a 60°C, en un intervalo de 3 minutos, a una solución de 7 g de fosfito de trietilo en 50 ml de tolueno. Se mantuvo aún durante 2 horas a 80°C, después se eliminaron los componentes volátiles, y finalmente se destiló a 0,3 - 0,5 torr. A 108 - 111°C pasaron 7,5 g de un aceite ligeramente amarillento.

15 Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:  
 $\delta(\text{CH}_3)$ : 1,25 ppm,  $J = 7$  Hz;  $\delta(\text{CH}_2)$ : 3,85 - 4,35 ppm;  
 $\delta(\text{C}=\text{CH}-\text{C})$ : 6,56 ppm;  $\delta(\text{CH}-\text{O})$ : 6,82 ppm,  $J = 6$  Hz.

Ejemplo 3:

2,4,4-triclorobutadienil-1-diisopropilfosfato (forma E)

20 6 g de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico (preparado según el ejemplo 2) se diluyeron con 30 ml de benceno y a continuación se añadió, a 75°C y en un intervalo de 10 minutos, una mezcla de 30 ml de benceno y 7,5 g de fosfito de triisopropilo, y después se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de la eliminación del ben-

17 JU



cento, el residuo se destiló a 0,3 torr. A 125-128°C pasaron 6,8 g de un líquido ligeramente amarillento.

Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:

$\delta(\text{CH}_3)$ : 1,67 ppm,  $J = 6,5$  Hz;  $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$ : 4,42 - 4,97 ppm;  
 5  $\delta(\text{C}-\text{CH}=\text{C})$ : 6,67 ppm;  $\delta(=\text{CH}-\text{O})$ : 6,9 ppm,  $J = 6$  Hz.

Ejemplo 4:

2,4,4-triclorobutadienil-1-dialilfosfato (forma E)

De modo análogo al del ejemplo 3, a partir de 3 g de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico y 3,5 g de fosfito de trialilo, se obtuvieron 4,1 g de producto. P. eb.  $0,5^\circ$

142 - 145°C.

Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:

$\delta(\text{CH}_2\text{O})$ : 4,4 - 4,7 ppm;  $\delta(\text{CH}_2=)$ : 5,1 - 5,47 ppm;  $\delta(\text{CH}_2=\text{CH})$ :  
 5,65 - 6,27 ppm;  $\delta(\text{C}-\text{CH}=\text{CCl}_2)$ : 6,57 ppm;  $\delta(\text{OCH}=\text{C})$ : 6,8 ppm,  
 15  $J = 6$  Hz.

Ejemplo 5:

0-2,4,4-triclorobutadienil-1-O-metil-fenilfosfonato (forma E)

De modo análogo al del ejemplo 3, a partir de 4,9 g de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico y 5 g de 0,0-dimetil-fenilfosfonito, se obtuvieron 9,1 g de un aceite no destilable.  $n_D^{20} = 1,561$ .

Espectro de resonancia magnética nuclear en  $\text{CCl}_4$ :

$\delta(\text{OCH}_3)$ : 3,77 ppm,  $J = 12$  Hz;  $\delta(\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH})$ : 6,53 ppm;  
 25  $\delta(\text{O}-\text{CH}=\text{C})$ : 6,93 ppm,  $J = 13$  Hz;  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ : 7,2 - 8 ppm.



Ejemplo 6:

Preparación de 2,2,4,4-tetracloro-3-butenal

510 g de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico se calentaron a 110°C durante 15 horas con 260 g del gel de sílice, y a continuación los productos de reacción se separaron por destilación en el vacío de una trompa de agua. La temperatura del matraz se aumentó lentamente a 200°C. Se obtuvieron 348 g de producto destilado que, según el espectro de resonancia magnética nuclear, constaba de 62% en peso de 2,2,4,4-tetracloro-3-butenal, 35% en peso de aldehído 2,4,4,4-tetraclorocrotónico y 3% en peso de otros compuestos.

Por destilación fraccionada pudo ser obtenido a 11 mm y 73-74°C el 2,2,4,4-tetracloro-3-butenal puro.

Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:

$\delta(\text{CCl}_2=\text{CH})$ : 6,87 ppm;  $\delta(\text{CHO})$ : 9,35 ppm.

Ejemplo 7:

2,4,4-tricloro-butadienil-1-dimetilfosfato (forma Z)

60 g de 2,2,4,4-tetracloro-3-butenal (preparado según el ejemplo 6) en 100 ml de benceno fueron mezclados con agitación, a 60-65°C y en un intervalo de 15 minutos, con 45 g de fosfito de trimetilo en 100 ml de benceno, y a continuación fueron calentados a reflujo durante 1,5 horas. Después de la eliminación del disolvente, quedaron 81 g de producto bruto. Este fue destilado a 0,1-0,2 torr, y a



110-112°C dió 65 g de producto.

Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:

$\int(\text{CH}_3\text{O-})$ : 3,9 ppm,  $J = 12$  Hz;  $\int(\text{C=CH-C})$ : 6,68 ppm;

$\int(\text{CH-O-P})$ : 7,4 ppm,  $J = 6$  Hz.

5 Ejemplo 8:

2,4,4-triclorobutadienil-1-dietilfosfato (forma 1/2)

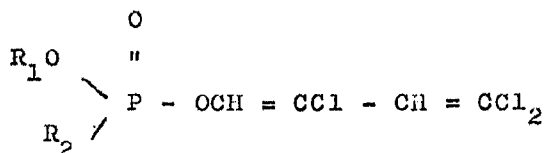
104 g de 2,2,4,4-tetracloro-3-butenal (preparado según el ejemplo 6) se hicieron reaccionar con 166 g de fosfito de trietilo, de modo análogo al del ejemplo 7, y por  
10 destilación a 0,2-0,3 torr y 121-125°C se obtuvieron 172 g de producto.

Espectro de resonancia magnética nuclear, sustancia:

$\int(\text{CH}_3)$ : 1,33 ppm,  $J = 7$  Hz;  $\int(\text{CH}_2)$ : 3,95 - 4,47 ppm;

$\int(\text{C=CH-C})$ : 6,67 ppm;  $\int(\text{CH-O-P})$ : 7,33 ppm,  $J = 6$  Hz.

15 En la tabla nº 1 están especificadas las sustancias activas de la fórmula general



20 utilizadas para los ensayos biológicos descritos en los ejemplos 9-14.

25



Tabla 1

Compuesto nº	Preparado según el ejemplo	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Forma estereo- isómera	
	I	1	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	E
5	II	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	E
	III	3	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-O-iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	E
	IV	4	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	E
	V	5	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	E
	VI	7	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Z
10	VII	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z

## Ejemplo 9:

Ensayo contra áfidos (efecto por contacto)

Para la preparación de los correspondientes preparados de sustancia activa se mezclan las siguientes partes en pe-

15 so:

	% en peso
sustancia activa	20
ciclohexanona	50
xileno	20
20 emulgente IHF x)	10

x) Mezcla de n-alcoholbencenosulfonato, alcoholpoliglicoléter y disolvente (fabricante: firma Hüls).

25

30-5-75

- 16 -



Las concentraciones de sustancia activa deseadas en el caldo de rociado se obtienen por dilución del preparado de sustancia activa con agua. Con el caldo de rociado se rocían, hasta que se escurren gotas, plantas de habas menores (*Vicia faba*), que están fuertemente infestadas con pulgones negros de habas (*Aphis fabae*).

En la tabla 2 se indican los grados de mortandad en tantos por ciento para las diferentes sustancias activas y concentraciones de sustancia activa, con los tiempos de evaluación. Como agente de comparación se utilizó Gusathion H ((O-dietil-S-(4-oxo-3-H-1,2,3-benzotriazin-3-il)-metil-ditiofosfato). Los resultados de la tabla 2 muestran que los compuestos reivindicados, sobre todo el número VII, son más activos en concentraciones inferiores que el agente de comparación.

Tabla 2 Ensayo contra áfidos (efecto por contacto)

Sustancia activa n°	Concentración de sustancia activa ppm	Grado de mortandad en tantos por ciento después de 1 día	5 días
I	125	99	100
	62	97	100
	31	95	97
II	125	100	100
	62	100	100
	31	96	100
III	62	93	100

17 JUN 1975

Tabla 2 (continuación)

	31	87	73
	16	78	53
IV	62	97	100
	31	84	99
	16	64	88
V	62	100	100
	31	94	99
	16	82	84
VI	31	99	97
	16	95	82
	8	65	71
VII	31	100	98
	16	96	93
	8	84	69
Gusathion H	125	97	97
	62	92	97
	31	92	85

Ejemplo 10:

20 Ensayo contra Planococcus (efecto por contacto)

Los correspondientes preparados de sustancia activa y con centraciones de sustancia activa del caldo de rociado se prepararon como en el ejemplo 9.

25 Tubérculos germinados de patata (*Solanum tuberosum*), que estaban fuertemente atacados con pulgón de lodo de limone-



ro (*Planococcus citri*) se rociaron hasta que se escurrieron gotas, con el caldo de rociado.

En la tabla nº 3 se indican los grados de mortandad en tantos por ciento para las diferentes sustancias activas y concentraciones de sustancias activas, con los tiempos de evaluación. La comparación se estableció con el preparado comercial Dimecron.

Se comprueba que los compuestos reivindicados son esencialmente más activos, en concentraciones inferiores que el agente de comparación Dimecron (O-(2-cloro-3-dietilamino-1-metil-3-oxo-propen-1-il)-O,O-dimetilfosfato).

Tabla nº 3 Ensayo contra *Planococcus* (efecto por contacto)

Sustancia activa nº	Concentración de sustancia activa ppm	Grado de mortandad en tantos por ciento después de 1 día	6 días	
15	II	250	85	91
		125	75	89
		62	73	83
	VI	500	100	96
		250	97	92
		125	86	78
20		62	80	75
		31	77	69
	VII	250	91	100
		125	84	97
		62	59	92
		31	41	84
25	Dimecron	1000	90	100
		500	87	97
		250	49	84
		125	39	52



17 JUN 1974

Ejemplo 11:

Ensayo contra Calandra (efecto por contacto)

Para la realización del ensayo con esbarabajos de cereales (Calandra granaria), las correspondientes concentraciones de sustancia activa se preparan por dilu  
 5 ción de la sustancia activa con acetona. Con las solu  
 ciones acetónicas de sustancia activa se rocían la tierra y las tapas de cubetas de Petri, con 1 ml para cada una, y después de la evaporación de la acetona se  
 10 colocan encima los imagos de escarabajos.

En la tabla nº 4 están indicadas las sustancias activas ensayadas, las concentraciones de sustancia activa, con los tiempos de evaluación y los tantos por ciento de mor-  
 tandad, con los preparados de comparación Dimecron y  
 15 Gusathion H.

En la tabla puede verse que los compuestos reivindicados tienen un efecto pesticida mejor, por un grado de mortandad significativamente más elevado a concentracio  
 nes más bajas, frente a los agentes de comparación.

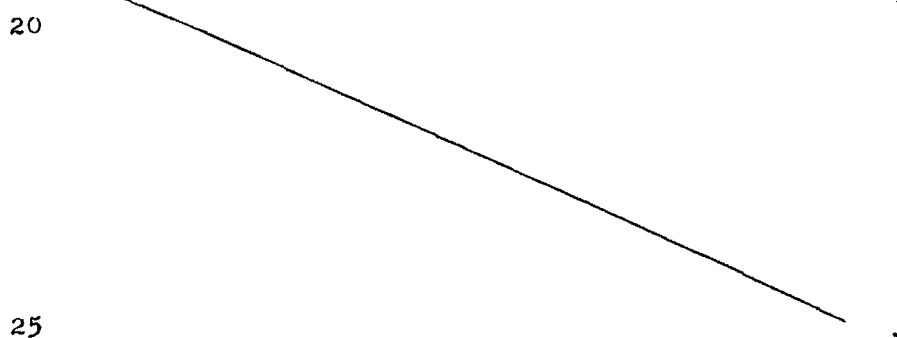




Tabla nº 4 Ensayo contra Calandra (efecto por contacto)

	Sustancia activa nº	Concentración de sustancia activa ppm	Grado de mortandad en tantos por ciento después de 24 horas
5	I	62	100
		31	100
		16	10
	II	62	100
		31	100
		16	10
10	VI	125	100
		62	90
		31	50
	VII	125	100
		62	100
		31	100
15	Dimecron	1000	100
		500	30
		250	0
20	Gusathion H	125	100
		62	90
		31	40

Ejemplo 12:

25 Ensayo contra Epilachma (efecto por contacto y por inges-

17 JUN 1975



ción)

Para el ensayo con el escarabajo mejicano de habas  
(*Epilachna varivestis*) se produjeron como en el ejem  
plo 9 correspondientes preparados de sustancia acti-  
5 va y concentraciones de sustancia activa en el caldo  
de rociado.

La tierra de cubetas de Petri (10 cm de diámetro y 6  
cm de altura) se cubrió con papel de filtro y se colo  
caron encima las larvas del escarabajo mejicano de ha  
10 bas, en la fase 2-3. Los animales fueron rociados des-  
pués de ello hasta quedar húmedos con rocío con 1 ml de  
caldo de rociado. Después de haber anadido a las cube-  
tas las plantas cortadas de habas silvestres (*Phaseolus  
vulgaris*) para la alimentación de los animales, se rea-  
15 lizó de nuevo un rociado con 1 ml de caldo de rociado  
hasta quedar húmedos con rocío. A continuación, las cu-  
betas de vidrio fueron cerradas con tapas permeables al  
aire.

En la tabla nº 5 se indican las sustancias activas ensa-  
20 yadas, las concentraciones de sustancia activa, con los  
tiempos de evaluación y los tantos por ciento de mortan-  
dad, también para el preparado de comparación Dimecron.  
Se comprueba que los compuestos ensayados son superiores  
a su efecto insecticida sobre las larvas del escarabajo  
25 mejicano de habas, al agentes de comparación Dimecron.



Tabla nº 5 Ensayo contra Epilachna (efecto por contacto y por ingestión)

Sustancia activa nº	Concentración de sustancia activa ppm	Grado de mortandad en tantos por ciento después de 24 horas	
5	II	250	100
		125	100
		62	80
		31	50
	VII	250	100
		125	100
		62	100
		31	90
	Dimecron	500	100
		250	100
15		125	70

Ejemplo 13:

Ensayo contra Prodenia (efecto por contacto y por ingestión)

Los correspondientes preparados de sustancia activa y las concentraciones de sustancia activa del caldo de rociado se

20 prepararon como en el ejemplo 9.

La realización del ensayo contra Prodenia se llevó a cabo de modo coincidente con el ensayo contra Epilachna, únicamente que como pienso para las larvas de Prodenia litura, fase 2-4, se utilizaron plantas cortadas de habas cortas

25 (Vicia faba).

17 JUN 1975



En la tabla nº 6 se indican las sustancias activas ensayadas, las concentraciones de sustancia activa, con los tiempos de evaluación y los tantos por ciento de mortandad. La comparación se realizó con el preparado comercial Pantrin.

5 De los resultados de los ensayos de la tabla 6 puede verse que los compuestos utilizados, en especial el número VII, son esencialmente superiores en su actividad sobre las larvas de Prodenia, al agente de comparación Pantrin (N-metil-1-naftil-carbamato).

10 Tabla nº 6 Ensayo contra Prodenia (efecto por contacto y por ingestión)

Sustancia activa nº	Concentración de sustancia activa ppm	Grado de mortandad en tantos por ciento después de 48 horas	
15	II	1000	100
		500	70
		250	0
20	VI	500	100
		250	90
		125	50
25	VII	125	100
		62	100
		31	70
30-5-75	Pantrin	1000	100
		500	30



Ejemplo 14:

Ensayo contra Acarina (efecto por contacto)

La preparación de los correspondientes preparados de sustancia activa y concentraciones de sustancia activa en el caldo de rociado para la realización del ensayo contra Acarina se llevó a cabo como en el ejemplo 9.

Con el caldo de rociado se pulverizaron hasta empapar los plántones de manzanos (EM IV), infestados con Panonychus ulmi.

En la tabla nº 7 se indican las sustancias activas ensayadas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los tantos por ciento de mortandad, también para el preparado de comparación Drawinol.

Se comprueba que los compuestos ensayados son superiores al agente de comparación Drawinol (isopropil- [2-(1-metiln-propil)-4-6-dinitrofenil-carbonato]).

Tabla nº 7 Ensayo contra Acarina (efecto por contacto)

Sustancia activa	Concentración de sustancia activa	Grado de mortandad en tantos por ciento después de
nº	ppm	2 días
VI	250	93
	125	77
VII	250	96
	125	83
Drawinol	250	72



La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 31 de Octubre de 1974, bajo el número P 24 51 943.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

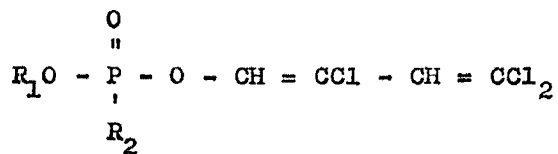
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácidos fosfóricos y fosfónicos de la fórmula general

20



25

en la que R<sub>1</sub> significa un radical alcohilo con 1 a 4 átomos

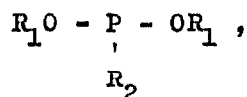
30-5-75

- 26 -



de carbono o un radical alqueno con 2 a 4 átomos de carbono;  $R_2$  significa un radical alcohol de cadena recta con hasta 4 átomos de carbono, así como un radical fenilo o alcoxi con un radical alcohol de cadena recta o ramificada, con 1 a 4 átomos de carbono, o un radical alqueno con 2 a 4 átomos de carbono, caracterizado por los compuestos de la fórmula general,

10



15

en la que  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados dados en la reivindicación 1ª, se hacen reaccionar con aldehído 2, 4, 4, 4-tetraclorocrotonico o con 2, 2, 4, 4-tetracloro-3-butenal obtenido a partir de aldehído 2, 4, 4, 4-tetraclorocrotonico, llevándose a cabo la reacción en un disolvente inerte, con agitación, a temperaturas entre 10 y 150°C, de preferencia de 40 a 100°C.

20

2ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácidos fosfóricos y fosfónicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

30-5-75

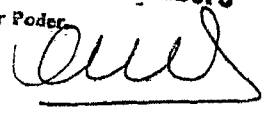
- 27 -



Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 AGO. 1975  
P.A.

5

Alberto de Elizaburu  
Por Poder  


10

15

20

25

30-5-75

- 28 -

